

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平10-508342

(43) 公表日 平成10年(1998)8月18日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
D 0 1 F	1/10	D 0 1 F 1/10
A 4 1 D	13/10	A 4 1 D 13/10
	19/00	19/00
D 0 1 F	6/90	D 0 1 F 6/90
	6/92	3 0 1
	3 0 1	6/92
		3 0 1 M
		審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 45 頁) 最終頁に統く

(21) 出願番号 特願平7-529718  
(86) (22) 出願日 平成7年(1995)5月11日  
(85) 翻訳文提出日 平成8年(1996)11月14日  
(86) 國際出願番号 PCT/US95/05778  
(87) 國際公開番号 WO95/31593  
(87) 國際公開日 平成7年(1995)11月23日  
(31) 優先権主張番号 08/243, 344  
(32) 優先日 1994年5月16日  
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 ヘキスト・セラニーズ・コーポレーション  
アメリカ合衆国ニュージャージー州08876,  
サマーヴィル, ルート 202-206 ノース  
(番地なし)  
(72) 発明者 サンダー, ロバート・ビー  
アメリカ合衆国ニュージャージー州07010,  
クリフサイド・パーク, ウィンストン・ド  
ライブ 200  
(72) 発明者 カーター, ミッチャエル・シー  
アメリカ合衆国ニュージャージー州07940,  
マディソン, マディソン・アベニュー  
17, ナンバー 43  
(74) 代理人 弁理士 社本 一夫 (外5名)  
最終頁に統く

(54) 【発明の名称】 充填剤入り切断抵抗性繊維

(57) 【要約】

繊維形成ポリマーと、モースの硬度値約3より大を有する硬質の充填剤とより切断抵抗性の改良された繊維が製造される。充填剤は、約0.05重量%～約20重量%の量含まれる。好ましい実施態様において、繊維形成ポリマーは、ポリ(エチレンテレフタレート)、または、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸と4-ヒドロキシ安息香酸とより誘導されるモノマー単位を含む液晶ポリエステルである。好ましい充填剤としては、タンクステンおよびアルミナが挙げられる。

## 【特許請求の範囲】

1. 繊維形成ポリマーと、繊維に均一に分布した硬質充填剤とを含み、前記充填剤が、モースの硬度値約3より大を有し、前記充填剤が、約0.05重量%～約20重量%の量存在し、前記繊維が、前記充填剤を含まない前記ポリマーを含む繊維と比較して切断抵抗性が改良されている切断抵抗性繊維。
2. 前記繊維の切断抵抗性が、前記充填剤を含まない前記ポリマーを含む繊維と比較して少なくとも約10%改良されている、請求の範囲第1項に記載の切断抵抗性繊維。
3. 前記硬質充填剤が、モースの硬度値約5より大を有する、請求の範囲第1項に記載の切断抵抗性繊維。
4. 前記硬質充填剤が、約0.01体積%～約3体積%の量存在する、請求の範囲第1項に記載の切断抵抗性繊維。
5. 前記硬質充填剤が、約0.03体積%～約1.5体積%の量存在する、請求の範囲第2項に記載の切断抵抗性繊維。
6. 前記硬質充填剤が、約0.05体積%～約1体積%の量存在する、請求の範囲第2項に記載の切断抵抗性繊維。
7. 前記硬質充填剤が、平均径約20ミクロン以下を有する粉末、平均長さ約20ミクロン以下を有する細長い粒子、および、それらの混合物からなる群より選択される、請求の範囲第1項に記載の切断抵抗性繊維。
8. 前記硬質充填剤が、平均径約0.05～約5ミクロンの範囲を有する粉末、平均長さ約0.05～約5ミクロンの範囲を有する細長い粒子、および、それらの混合物からなる群より選択される、請求の範囲第2項に記載の切断抵抗性繊維。
9. 前記硬質充填剤が、平均径約0.2～約2ミクロンの範囲を有する粉末、平均長さ約0.2～約2ミクロンの範囲を有する細長い粒子、および、それらの混合物からなる群より選択される、請求の範囲第2項に記載の切断抵抗性繊維。
10. 前記硬質充填剤が、約0.01体積%～約3体積%の量存在し、前記硬質充填剤が、平均径約20ミクロン以下を有する粉末、平均長さ約20ミクロン以下を有する細長い粒子、および、それらの混合物からなる群より選択される、

請求の範囲第1項に記載の切断抵抗性繊維。

1 1 . 前記硬質充填剤が、約 0 : 0 3 体積 % ~ 約 1 . 5 体積 % の量存在し、前記硬質充填剤が、平均径約 0 . 0 5 ~ 約 5 ミクロンの範囲を有する粉末、平均長さ約 0 . 0 5 ~ 約 5 ミクロンの範囲を有する細長い粒子、および、それらの混合物からなる群より選択される、請求の範囲第2項に記載の切断抵抗性繊維。

1 2 . 前記硬質充填剤が、約 0 . 0 5 体積 % ~ 約 1 体積 % の量存在し、前記硬質充填剤が、平均径約 0 . 2 ~ 約 2 ミクロンの範囲を有する粉末、平均長さ約 0 . 2 ~ 約 2 ミクロンの範囲を有する細長い粒子、および、それらの混合物からなる群より選択される、請求の範囲第2項に記載の切断抵抗性繊維。

1 3 . 前記硬質充填剤が、金属または金属合金である、請求の範囲第2項に記載の切断抵抗性繊維。

1 4 . 前記硬質充填剤が、鉄、ニッケル、ステンレススチール、タングステン、および、それらの混合物からなる群より選択される金属または金属合金である、請求の範囲第13項に記載の切断抵抗性繊維。

1 5 . 前記硬質充填剤が、金属酸化物類、金属カーバイド類、金属ナイトライド類、金属スルフィド類、金属シリケート類、金属シリシド類、金属サルフェート類、金属ホスフェート類、金属ボライド類、および、それらの混合物からなる群より選択される非金属であるが、ただし、前記硬質充填剤が、二酸化チタンまたは二酸化ケイ素ではない、請求の範囲第2項に記載の切断抵抗性繊維。

1 6 . 前記繊維形成ポリマーが、液晶ポリマーである、請求の範囲第1項に記載の切断抵抗性繊維。

1 7 . 前記繊維形成ポリマーが、テレフタル酸と 1 , 4 - フェニレンジアミンとから誘導されるモノマー単位を含むリオトロピック液晶ポリアミドである、請求の範囲第2項に記載の切断抵抗性繊維。

1 8 . 前記繊維形成ポリマーが、サーモトロピック液晶ポリマーである、請求の範囲第1項に記載の切断抵抗性繊維。

1 9 . 前記サーモトロピック液晶ポリマーが、テレフタル酸、イソフタル酸、1 , 4 - ハイドロキノン、レゾルシノール、4 , 4 ' - ジヒドロキシピフェニル

、4, 4' - ピフェニルジカルボン酸、4-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ジヒドロキシナ

フタレン、4-アミノフェノールおよび4-アミノ安息香酸からなる群より選択されるモノマー類より誘導される1種以上のモノマー単位を含む、請求の範囲第18項に記載の切断抵抗性繊維。

20. 前記硬質充填剤が、金属または金属合金である、請求の範囲第19項に記載の切断抵抗性繊維。

21. 前記硬質充填剤が、金属酸化物類、金属カーバイド類、金属ナイトライド類、金属スルフィド類、金属シリケート類、金属シリシド類、金属サルフェート類、金属ホスフェート類、金属ボライド類、および、それらの混合物からなる群より選択される非金属である、請求の範囲第19項に記載の切断抵抗性繊維。

22. 前記繊維形成ポリマーが、サーモトロピック液晶ポリマーである、請求の範囲第12項に記載の切断抵抗性繊維。

23. 前記サーモトロピック液晶ポリマーが、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸と4-ヒドロキシ安息香酸とより誘導されるモノマー単位を含む、請求の範囲第22項に記載の切断抵抗性繊維。

24. 前記硬質充填剤が、鉄、スチール、ニッケル、タンクステン、および、それらの混合物からなる群より選択される金属または金属合金である、請求の範囲第23項に記載の切断抵抗性繊維。

25. 前記硬質充填剤が、約1重量%～約2重量%の量のタンクステンである、請求の範囲第24項に記載の切断抵抗性繊維。

26. 前記硬質充填剤が、金属酸化物類、金属カーバイド類、金属ナイトライド類、金属スルフィド類、金属シリケート類、金属シリシド類、金属サルフェート類、金属ホスフェート類、金属ボライド類、および、それらの混合物からなる群より選択される非金属である、請求の範囲第23項に記載の切断抵抗性繊維。

27. 前記硬質充填剤が、アルミナである、請求の範囲第26項に記載の切断抵抗性繊維。

28. 前記繊維形成ポリマーが、溶融加工可能なアイソトロピック半結晶ポリマーである、請求の範囲第1項に記載の切断抵抗性繊維。

29. 前記繊維形成ポリマーが、ポリ(アルキレンテレフタレート)類、ポリ(アルキレンナフタレート)類、ポリ(アリーレンスルフィド)類、脂肪族ポリ

アミド類、脂肪族-芳香族ポリアミド類、および、シクロヘキサンジメタノールとテレフタル酸とのポリエステル類からなる群より選択される溶融加工可能なアイソトロピック半結晶ポリマーである、請求の範囲第2項に記載の切断抵抗性繊維。

30. 前記繊維形成ポリマーが、ポリ(エチレンテレフタレート)、ポリ(ブチレンテレフタレート)、ポリ(エチレンナフタレート)、ポリ(フェニレンスルフィド)、ポリ(1,4-シクロヘキサンジメタノールテレフタレート)、ナイロン-6およびナイロン-66からなる群より選択される半結晶ポリマーである、請求の範囲第12項に記載の切断抵抗性繊維。

31. 前記硬質充填剤が、金属または金属合金である、請求の範囲第30項に記載の切断抵抗性繊維。

32. 前記硬質充填剤が、金属酸化物類、金属カーバイド類、金属ナイトライド類、金属スルフィド類、金属シリケート類、金属シリシド類、金属サルフェート類、金属ホスフェート類、金属ボライド類、および、それらの混合物からなる群より選択される非金属であるが、ただし、前記硬質充填剤が、二酸化チタンまたは二酸化ケイ素ではない、請求の範囲第30項に記載の切断抵抗性繊維。

33. 前記繊維形成ポリマーが、ポリ(エチレンテレフタレート)である、請求の範囲第30項に記載の切断抵抗性繊維。

34. 前記硬質充填剤が、鉄、スチール、ニッケル、タングステン、および、それらの混合物からなる群より選択される金属または金属合金である、請求の範囲第33項に記載の切断抵抗性繊維。

35. 前記硬質充填剤が、約10重量%の量のタングステンである、請求の範囲第34項に記載の切断抵抗性繊維。

36. 前記硬質充填剤が、金属酸化物類、金属カーバイド類、金属ナイトライ

ド類、金属スルフィド類、金属シリケート類、金属シリシド類、金属サルフェート類、金属ホスフェート類、金属ボライド類、および、それらの混合物からなる群より選択される非金属であるが、ただし、前記硬質充填剤が、二酸化チタンまたは二酸化ケイ素ではない、請求の範囲第33項に記載の切断抵抗性繊維。

37. 前記硬質充填剤が、アルミナである、請求の範囲第33項に記載の切断抵抗性繊維。

38. 前記繊維が、約1～約50dpfの範囲のデニールを有する、請求の範囲第2項に記載の切断抵抗性繊維。

39. 前記繊維が、モノフィラメントである、請求の範囲第2項に記載の切断抵抗性繊維。

40. 請求の範囲第1項に記載の切断抵抗性繊維と、強化無機繊維とを含む切断抵抗性の改良された複合ヤーン。

41. 前記強化無機繊維が、金属繊維、セラミック繊維およびガラス繊維からなる群より選択される、請求の範囲第40項に記載の複合ヤーン。

42. 請求の範囲第11項に記載の切断抵抗性繊維と、金属繊維、セラミック繊維およびガラス繊維からなる群より選択される強化無機繊維とを含む切断抵抗性の改良された複合ヤーン。

43. 切断抵抗性の布帛を製造する方法であつて、

(a) 繊維形成ポリマーと、モースの硬度値約3より大を有する硬質充填剤約0.05重量%～約20重量%との均一なブレンドを調製し；

(b) 前記均一なブレンドを繊維またはヤーンに紡糸し；

(c) 前記硬質充填剤を含まない前記繊維形成ポリマーより製造した同布帛と比較して切断抵抗性が改良され、場合によっては、他の熱可塑性繊維またはセラミック、金属およびガラス繊維からなる群より選択される強化無機繊維を含む布帛に、前記繊維またはヤーンを2次加工する；

各工程を含む方法。

44. 前記均一なブレンドが、平均径約0.05ミクロン～約5ミクロンの範囲を有する粉末、平均長さ約0.05ミクロン～約5ミクロンの範囲を有する細

長い粒子、および、それらの混合物からなる群より選択される硬質充填剤約0.03体積%～約1.5体積%を含む、請求の範囲第43項に記載の方法。

45. 前記均一なブレンドが、平均径約0.2ミクロン～約2ミクロンの範囲を有する粉末、平均長さ約0.2ミクロン～約2ミクロンの範囲を有する細長い粒子、および、それらの混合物からなる群より選択される硬質充填剤約0.05体積%～約1体積%を含み、前記布帛の切断抵抗性が、前記硬質充填剤を含まないで製造される同布帛の切断抵抗性と比較して少なくとも約10%改良されている、請求の範囲第43項に記載の方法。

46. 前記纖維形成ポリマーが、液晶ポリマーである、請求の範囲第44項に記載の方法。

47. 前記纖維形成ポリマーが、テレフタル酸と1,4-フェニレンジアミンとから誘導されるモノマー単位を含むリオトロピック液晶ポリアミドである、請求の範囲第44項に記載の方法。

48. 前記纖維形成ポリマーが、サーモトロピック液晶ポリマーである、請求の範囲第44項に記載の方法。

49. 前記纖維形成ポリマーが、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸と4-ヒドロキシ安息香酸とから誘導されるモノマー単位を含むサーモトロピック液晶ポリマーである、請求の範囲第45項に記載の方法。

50. 前記硬質充填剤が、金属または金属合金である、請求の範囲第49項に記載の方法。

51. 前記硬質充填剤が、鉄、スチール、タンクステンおよびニッケルからなる群より選択される、請求の範囲第50項に記載の方法。

52. 前記硬質充填剤が、約1重量%～約2重量%の量のタンクステンである、請求の範囲第51項に記載の方法。

53. 前記硬質充填剤が、金属酸化物類、金属カーバイド類、金属ナイトライド類、金属スルフィド類、金属シリケート類、金属シリシド類、金属サルフェート類、金属ホスフェート類、金属ボライド類、および、それらの混合物からなる群より選択される非金属である、請求の範囲第49項に記載の方法。

5 4 . 前記繊維形成ポリマーが、ポリ（アルキレンテレフタレート）類、ポリ（アルキレンナフタレート）類、ポリ（アリーレンスルフィド）類、脂肪族ポリアミド類、脂肪族-芳香族ポリアミド類、および、シクロヘキサンジメタノールとテレフタル酸とのポリエステル類からなる群より選択される溶融加工可能なアシソトロピック半結晶ポリマーである、請求の範囲第44項に記載の方法。

5 5 . 前記繊維形成ポリマーが、ポリ（エチレンテレフタレート）、ポリ（ブチレンテレフタレート）、ポリ（エチレンナフタレート）、ポリ（フェニレンスルフィド）、ポリ（1, 4-シクロヘキサンジメタノールテレフタレート）、ナイロン-6およびナイロン-66からなる群より選択される溶融加工可能な半結晶ポリマーである、請求の範囲第45項に記載の方法。

5 6 . 前記繊維形成ポリマーが、ポリ（エチレンテレフタレート）である、請求の範囲第55項に記載の方法。

5 7 . 前記硬質充填剤が、金属または金属合金である、請求の範囲第56項に記載の方法。

5 8 . 前記硬質充填剤が、約10重量%の量のタングステンである、請求の範囲第57項に記載の方法。

5 9 . 前記硬質充填剤が、金属酸化物類、金属カーバイド類、金属ナイトライド類、金属スルフィド類、金属シリケート類、金属シリシド類、金属サルフェート類、金属ホスフェート類、金属ボライド類、および、それらの混合物からなる群より選択される非金属である、請求の範囲第56項に記載の方法。

6 0 . 前記硬質充填剤が、アルミナである、請求の範囲第59項に記載の方法。

。

6 1 . 請求の範囲第43項に記載の方法によって製造される切断抵抗性布帛。

6 2 . 請求の範囲第52項に記載の方法によって製造される切断抵抗性布帛。

6 3 . 請求の範囲第58項に記載の方法によって製造される切断抵抗性布帛。

## 【発明の詳細な説明】

## 充填剤入り切断抵抗性繊維

発明の分野

本発明は、改良された切断抵抗性を有する充填剤入り繊維に関する。

発明の背景

少量の粒状二酸化チタンは、艶消剤としてポリエステル繊維に使用することができる。また、少量のコロイド状二酸化ケイ素も、ポリエステル繊維に使用され、これは、光沢を改良するために使用される。磁性物質は、磁性繊維を得るために、繊維に配合されている。例としては：日本国特許出願公開No. 55/098909(1980)にあるように、熱可塑性繊維におけるコバルト／希土類元素金属間化合物；日本国特許出願公開No. 3-130413(1991)に記載されている心鞘繊維におけるコバルト／希土類元素金属間化合物またはストロンチウムフェライト；および、ポーランド特許No. 251,452およびK. Turek et al., J. Magn. Magn. Mater. (1990), 83(1-3), pp. 279-280に記載されている熱可塑性ポリマー類における磁性物質が挙げられる。

手袋に保護性を付与するために、手袋の製造に金属を含ませた種々多様な手袋が製造されている。例えば、米国特許Nos. 2,328,105および3,185,751は、適当な多孔質物質製のシートを微細に粉碎した重金属、例えば、鉛、バリウム、ビスマスまたはタンクスチタンで処理することによるか、または、重金属粒子を含有するラテックスまたは分散液より製造することによって、可撓性のX線遮蔽手袋が製造されることを教示している。米国特許No. 5,020,161によって示されているように、腐食性液体に対しての保護性を付与された手袋は、金属フィルム層より製造される。

切断抵抗性手袋は、食肉包装業および自動車用途に使用して有益である。米国特許Nos. 4,004,295、4,384,449および4,470,251ならびにEP 458,343によって示されているように、切断抵抗性を付与された手袋は、可撓性の金属線を含むかまたは高引っ張り強さの繊維からなるヤーンより製造されている。

可撓性の金属線を含むヤーンより製造される手袋の欠点は、手が疲れ、生産性が低下することと傷を負いやすくなることである。さらに、摩耗および屈曲が拡

大すると、線が疲労および破断し、手を傷つけ、手に擦過傷を負わせることである。また、線は、洗濯した手袋を高温で乾燥する時、冷却用放熱子として機能し、これは、その他のヤーン繊維の引っ張り強さを低下させ、それによって、手袋の保護性および手袋の寿命を低下させることである。

切断抵抗性保護服飾品においては、可撓性が改良され、洗濯が容易であることが望ましい。したがって、日常的に洗濯する時、その性質を保持し、かつ、屈曲疲労に抵抗する、可撓性で、引っ張り強さが高く、切断抵抗性である繊維に対する需要が存在する。このような繊維は、保護服飾品、特に、高可撓性切断抵抗性の手袋を製造するために使用するのに有利である。

#### 発明の概要

切断抵抗性繊維は、硬質充填剤を繊維に均一に分布させることによって繊維形成ポリマーより製造される。硬質充填剤は、モースの硬度値約3より大を有し、約0.05重量%～約20重量%の量存在する。この繊維は、硬質充填剤を含まない同繊維と比較して切断抵抗性が改良される。切断抵抗性布帛を製造する方法もまた教示する。この方法においては、繊維形成ポリマーとモースの硬度値約3より大を有する硬質充填剤約0.05重量%～約20重量%との均一なブレンドが製造される。この均一なブレンドは、繊維またはヤーンに紡糸され、ついで、これは、硬質充填剤を含まない同繊維形成ポリマーより製造される布帛と比較して切断抵抗性の改良された布帛に2次加工される。切断抵抗性布帛は、場合によっては、その他の高分子繊維および／または強化無機繊維、例えば、セラミック、金属またはガラスを含んでもよい。

#### 発明の詳細な説明

上記したように、保護服飾品の製造に有用な可撓性の切断抵抗性繊維は、硬質充填剤が繊維に含まれる時に製造することができる。繊維は、いずれの繊維形成ポリマーより製造することもでき、繊維を製造するのに使用される通常のいずれの方法によつても製造することができる。ポリマーは、好ましくは、溶融加工可能であり、いずれの場合にも、切断抵抗性の繊維が、典型的には、溶融紡糸によつて製造される。溶融物で繊維に紡糸することのできないポリマー類については、湿式紡糸および乾式紡糸も、また、切断抵抗性を改良された繊維を製造するた

め

に使用することができる。非晶質ポリマー類、半結晶ポリマー類および液晶ポリマー類は、全て、本発明において使用することができる。これらのうち、半結晶および液晶ポリマー類が好ましい。

本発明の 1 つの好ましい実施態様において、繊維形成ポリマーは、アイソトロピック半結晶ポリマーである。好ましくは、半結晶ポリマーは、溶融加工可能であり；すなわち、それは、有意に分解することなく、溶融相でポリマーを繊維に紡糸することを可能とする温度範囲で溶融する。極めて有用な半結晶ポリマー類としては、ポリ(アルキレンテレフタレート)類、ポリ(アルキレンナフタレート)類、ポリ(アリーレンスルフィド)類、脂肪族および脂肪族-芳香族ポリアミド類、ならびに、シクロヘキサンジメタノールとテレフタル酸とより誘導されるモノマー単位を含むポリエステル類が挙げられる。具体的な半結晶ポリマー類の例としては、ポリ(エチレンテレフタレート)、ポリ(ブチレンテレフタレート)、ポリ(エチレンナフタレート)、ポリ(フェニレンスルフィド)、ポリ(1, 4-シクロヘキサンジメタノールテレフタレート)が挙げられ、1, 4-シクロヘキサンジメタノールは、シスおよびトランス異性体の混合物であり、ナイロン-6 およびナイロン-6 6 も挙げられる。好ましい半結晶アイソトロピックポリマーは、ポリ(エチレンテレフタレート)である。溶融物で加工することのできないアイソトロピックポリマー類、例えば、レーヨンも、また、使用することができ、これは、典型的には、溶剤としてアセトンを使用して乾式紡糸され、ポリ[2, 2'-(m-フェニレン)-5, 5'-ビベンズイミダゾール]は、一般に、ポリベンズイミダゾールと称され、これは、典型的には、溶剤として N, N'-ジメチルアセトアミドを使用して湿式紡糸される。非晶質非結晶アイソトロピックポリマー類、例えば、イソフタル酸、テレフタル酸およびビスフェノール A (ポリアリーレート) のコポリマーも、また、充填剤入りとすることができ、本発明で使用される。

もう 1 つの好ましい実施態様において、繊維は、液晶ポリマー(LCP)より製造される。LCP は、極めて高い引っ張り強さおよび/またはモジュラスを有

する繊維を与える。液晶ポリマーは、溶融物で加工可能（すなわち、サーモトロピック）であり、この場合には、溶融紡糸が繊維を製造する好ましい方法である。

しかし、溶融物で加工することのできないポリマーもまた使用することができる。かくして、溶液中で液晶挙動を示すポリマー類は、硬質充填剤とブレンドされ、ついで、本発明に従い温式または乾式紡糸されて切断抵抗性繊維を生成する。例えば、p-フェニレンジアミンとテレフタル酸とから製造される芳香族ポリアミド（例えば、商標KEVLAR<sup>®</sup>の下に市販されているポリマー類）は、硬質充填剤が溶剤中で反応しないかまたは溶剤に溶解されない限り、充填剤入りとされ、温式紡糸されて切断抵抗性繊維を生成する。

本発明に使用される好ましい液晶ポリマー類（LCP）は、熱可塑性LCPである。これらサーモトロピックLCPとしては、芳香族ポリエステル類、脂肪族-芳香族ポリエステル類、芳香族ポリ（エステルアミド）類、脂肪族-芳香族ポリ（エステルアミド）類、芳香族ポリ（エステルイミド）類、芳香族ポリ（エステルカーボネート）類、芳香族ポリアミド類、脂肪族-芳香族ポリアミド類およびポリ（アゾメチエン）類が挙げられる。好ましいサーモトロピックLCPは、約360°C未満の温度で液晶溶融相を形成し、テレフタル酸、イソフタル酸、1,4-ハイドロキノン、レゾルシノール、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、4-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ジヒドロキシナフタレン、4-アミノフェノールおよび4-アミノ安息香酸から誘導される1種以上のモノマー単位を含む芳香族ポリエステル類およびポリ（エステルアミド）類である。芳香族基のあるものは、重合条件下で反応しない置換基、例えば、1~4個の炭素原子を有する低級アルキル基、芳香族基、F、Cl、BrおよびIを含んでもよい。幾つかの典型的な芳香族ポリエステルの合成および構造は、米国特許Nos. 4,473,682; 4,522,974; 4,375,530; 4,318,841; 4,256,624; 4,161,470; 4,219,461; 4,083,829; 4,184,996; 4,279,803; 4,337,190; 4,355,134; 4,429,105; 4,393,191; および、4,421,908に教示されている。幾つかの典型的な芳

香族ポリ(エステルアミド)類の合成および構造は、米国特許Nos. 4,339,375; 4,355,132; 4,351,917; 4,330,457; 4,351,918;および、5,204,443に教示されて いる。芳香族液晶ポリエステル類およびポリ(エステルアミド)類は、Hoechst Celanese Corporationより商標 VECTRA<sup>®</sup> の下に入手可能であり、その他の製造元 よりも

入手可能である。

最も好ましい液晶ポリエステルは、米国特許No. 4,161,470に教示されている ように、4-ヒドロキシ安息香酸と6-ヒドロキシ-2-ナフト酸とから誘導されるモノマー繰り返し単位を含む。好ましくは、4-ヒドロキシ安息香酸より誘導されるモノマー単位は、モル基準で、ポリマーの約15%～約85%を占め、6-ヒドロキシ-2-ナフト酸より誘導されるモノマー単位は、モル基準で、ポリマーの約85%～約15%を占める。最も好ましくは、ポリマーは、モル基準で、4-ヒドロキシ安息香酸より誘導されるモノマー単位約73%と、6-ヒドロキシ-2-ナフト酸より誘導されるモノマー単位約27%とを含む。このポリマーは、Hoechst Celanese Corporation, Charlotte, North Carolinaよりの商標 VECTRAN<sup>®</sup> の下に纖維形態で入手可能である。

他の好ましい液晶ポリエステル類またはポリ(エステルアミド)類は、6-ヒドロキシ-2-ナフト酸と4-ヒドロキシ安息香酸とから誘導される上記モノマー単位、ならびに、以下のモノマー類：4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、テレフタル酸および4-アミノフェノールの1種以上から誘導されるモノマー単位を含む。これらモノマー単位を含む好ましいポリエステルは、米国特許No. 4,473,682に教示されているように、4-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフト酸、4, 4'-ビフェノールおよびテレフタル酸から誘導され、これらモノマー単位をモル比約60:4:18:18で含むポリマーが特に好ましい。

好ましいポリ(エステルアミド)は、米国特許No. 5,204,443に教示されて いるように、4-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフト酸、テレフタル酸、4, 4'-ビフェノールおよび4-アミノフェノールから誘導されるモ

ノマー単位を含み、極めて好ましい組成物は、これらモノマー単位をモル比約 6 0 : 3. 5 : 1 8. 2 5 : 1 3. 2 5 : 5 で含む。

本発明の重要な態様は、可撓性、屈曲疲労抵抗性および切断抵抗性の繊維が切断抵抗性を付与する硬質物質を充填された適当なポリマーより製造されることを発見したことである。物質は、金属、例えば、元素状の金属または金属合金であってもよく、あるいは、非金属であってもよい。一般に、モースの硬度値約 3 以上

を有する充填剤であれば、いずれを使用してもよい。特に適当な充填剤は、モースの硬度値約 4 より大を有し、好ましくは、約 5 より大を有する。鉄、スチール、タングステンおよびニッケルが金属および金属合金の代表例であり、タングステンは、モースの値約 6. 5 ~ 7. 5 の範囲を有し、好ましい。非金属物質もまた有用である。これらとしては、金属酸化物類、例えば、酸化アルミニウム、金属カーバイド類、例えば、タングステンカーバイド、金属ナイトライド類、金属スルフィド類、金属シリケート類、金属シリシド類、金属サルフェート類、金属ホスフェート類、および、金属ボライド類が挙げられるが、これらに限定するものではない。その他のセラミック物質もまた使用することができる。二酸化チタンおよび二酸化ケイ素は、半結晶ポリマー類においてあまり好ましくはない。

粒状形態の充填剤が使用され、粉末形態が一般に適当である。適当な粒子寸法の選択は、加工および繊維径に依存する。充填剤粒子は、紡糸口金の開口を容易に通過するのに十分な程、小さい必要がある。粒子は、また、繊維の引張特性が容易に劣化しない程に小さい必要がある。一般に、粒子は、平均径約 2 0 ミクロン未満を有する必要があり、好ましくは、約 0. 0 5 ~ 約 5 ミクロンの範囲、最も好ましくは、約 0. 2 ~ 約 2 ミクロンの範囲を有する。細長い粒子については、長い寸法が、紡糸口金孔を通るのに適合する必要がある。したがって、細長い粒子の平均粒子長さは、約 2 0 ミクロン未満である必要があり、望ましくは、約 0. 0 5 ~ 約 5 ミクロンの範囲、好ましくは、約 0. 2 ~ 約 2 ミクロンの範囲である。

少ないパーセンテージの硬質充填剤が使用される。その量は、引張特性が有意

に失われることなく、切断抵抗性を高めるように選択される。繊維またはこの繊維より製造される布帛の切断抵抗性は、一般に工業的に受け入れられている試験を用いて、好ましくは、少なくとも約10%改良される。液晶ポリマー類の繊維に適用したこのような試験は、実施例3において記載し、アイソトロピックポリマー類の繊維に適用した試験は、実施例4において記載する。繊維の引張特性（韌性およびモジュラス）は、約50%以上減少してはならず、好ましくは、約25%以下減少するのがよい。最も好ましくは、引張特性に有意な変化が存在しないのがよい（すなわち、特性の減少約10%未満）。重量基準で、充填剤は、約0.05%～約20%の量存在する。体積基準で、充填剤の量は、典型的には、

約0.01%～約3%の範囲、好ましくは、約0.03%～約1.5%の範囲、さらに好ましくは、約0.05%～約1%の範囲であるが、ただし、充填剤の量は、重量基準で、約20%以下である。かくして、緻密な充填剤、例えば、ポリ（エチレンテレフタレート）中のタンクスチレン粉末については、充填剤の量は、上記体積パーセントに相当するが、重量基準で表すと、典型的には、約0.14%～約20%、好ましくは、0.42%～約20%の範囲、さらに好ましくは、約0.7%～約14%の範囲である。PETについては、タンクスチレンが充填剤である時、約10重量%に相当する充填剤約0.7体積%で優れた性質が得られる。サーモトロピック液晶ポリマー類については、充填剤がタンクスチレンである時、約1重量%～約2重量%に相当する充填剤約0.07体積%～約0.14体積%で優れた切断抵抗性が得られる。

本発明に従えば、充填剤入り繊維は、充填剤入り樹脂より製造される。充填剤入り樹脂は、充填剤を樹脂に添加する標準法のいずれかによって製造される。例えば、熱可塑性ポリマーについては、充填剤入り樹脂は、便宜的には、樹脂内の充填剤の均一な分布を生ずるに十分な条件下で、硬質充填剤を溶融ポリマーと混合することによって押出機内で製造される。充填剤は、ポリマーの製造の間に存在してもよく、または、繊維紡糸装置の押出機内にポリマーを供給するにつれて添加してもよく、この場合には、ブレンド工程と紡糸工程とがほぼ同時となる。本発明に従えば、いずれの寸法の繊維を使用することもできる。布帛およびヤ

ーンの製造において、纖維は、一般に、約1～約50dpfの範囲のデニール、好ましくは、約2～約20dpfの範囲のデニール、最も好ましくは、約3～約15dpfの範囲のデニールを有する。切断抵抗性のモノフィラメントもまた硬質充填剤を含ませることによって製造することができる。モノフィラメントは、一般に、径約0.05～約2mmを有する。纖維は、従来の纖維紡糸法によって製造される。好ましい方法は、溶融紡糸であるが、湿式紡糸および乾式紡糸もまた使用することができる。

切断抵抗性布帛は、従来の方法および機械を使用することによって本発明に従う充填剤入り纖維を用いて編むかまたはその他で製造することができる。このような布帛は、充填剤を含まない同ポリマーより製造される纖維を用いて製造され

る同布帛と比較して切断抵抗性が改良される。理想的には、切断抵抗性は、切断抵抗性を測定するための一般に工業的に受け入れられている試験を用いて測定する時に、少なくとも約10%改良される。

ついで、切断抵抗性服飾品は、上記切断抵抗性布帛より製造することができる。例えば、食品加工業で使用するために設計された切断抵抗性安全手袋は、この布帛より製造することができる。このような手袋は、極めて可撓性で、かつ、容易に洗濯可能である。充填剤入り纖維は、屈曲疲労抵抗性である。保護手術手袋も、また、本発明の切断抵抗性纖維を用いて製造することができる。布帛およびモノフィラメントのその他の使用としては、トラック用のサイドカーテンおよび防水布、ソフト面を有する鞄(soft-sided luggage)、商業的な室内装飾用品、ゴムポート等、燃料電池、コラプシブルパッケージング(collapsible packaging)、航空便用の貨物カーテン、消防用ホースの鞘、金属充填に使用される切断抵抗性エプロンおよびチャップスが挙げられる。

本明細書で記載する切断抵抗性纖維物質は、切断抵抗性布帛の充填剤なし高分子纖維を代替することもでき、手袋等は、従来の方法によって製造されて、より大きい切断抵抗性を与える。かくして、本明細書で教示した充填剤入り纖維を使用する切断抵抗性布帛は、強化無機纖維、例えば、金属、ガラスまたはセラミック纖維を包含させることによってさらに強化され、本技術に従えば、従来の纖維

を使用する同布帛よりも切断抵抗性がより大きくなりさえする。このような布帛は、金属、ガラスまたはセラミック強化繊維のストランドと絡みあった本明細書で開示した充填剤入り繊維のストランドより構成される複合ヤーンから製造される。これとは別に、強化繊維は、本明細書で開示した切断抵抗性繊維によって取り囲まれた心として存在することもできる。従来の繊維と強化繊維との複合切断抵抗性ヤーンも、また、当分野の専門家には周知であり、従来の繊維の代替物として本明細書で教示した充填剤入り繊維を使用するために容易に適合させることができる。

#### 実施例 1 充填剤入りLCPの製造

タンクスチレン粉末充填溶融加工可能なLCPは、さて、以下に記載するように製造される。登録商標VECTRA<sup>®</sup> A910(Hoechst Celanese Corporationより)の下に

製造されているLCP(ペレット形)(95重量%)と、タンクスチレン粉末(平均粒子寸法0.5ミクロン、5重量%)とを温度100℃以上で乾燥し、ついで、混合する。得られる混合物をWerner and Pfleiderer 28mm ZSK押出機(二軸スクリュー)の振動フィーダーのホッパーに加え、振動トラフを通して、押出機に供給する。押出機のフィーダー、トラフおよびスロートは、完全な窒素流下にある。粒状のタンクスチレンを含有する温度305~310℃の溶融ポリマーは、2ストランドで押出機を出て、水浴を通る。その後、冷却したストランドは、ペレタイザーに供給され、ペレットは、#4篩を通り、“テール(tails)”を有するペレットを除く。粒状充填剤を均一に分布させるために、充填剤入りペレットを押出機に供給し、本プロセスを繰り返す。

#### 実施例 2 充填剤入りLCP繊維の製造および評価

さて、以下に記載するように、1重量%のタンクスチレン金属粉末を配合したVECTRAポリマーより充填剤入り繊維を溶融紡糸する。チップを従来の押出機のホッパーに供給し、粒状タンクスチレンを含有する温度約320℃の溶融ポリマーを押出機より出す。混合物は、計量ポンプ(ポンプ輸送速度、38rpm; 0.584cc/回転)に通し、ついで、紡糸口金スクリーン(15~25ミクロン)を含む従来のフィルターパックに通し、紡糸口金(孔数、40; 孔径0.00

5" ; 孔長さ, 0.007") に通す。得られるフィラメントは、滑剤ガイドに集束させ、引き取りロールに引き取り (2000 ft/分)、これは、フィラメントを巻き取りユニットに送る。約 400 デニール (40 フィラメント) のタングステン粉末充填剤入り LCP ヤーンが得られる。充填剤は、一般に、繊維全体に均一に分布している。

タングステン 0.1 ~ 2.0 重量% ; 押出機温度 310 ~ 325°C ; ポンプ輸送速度 12 ~ 38 rpm ; 引き取り速度 500 ~ 2000 ft./分 ; 紡糸口金孔径 0.005 ~ 0.013" と変更して、溶融紡糸プロセスを繰り返し、表 1 に示すような種々のデニール (40 フィラメント) のタングステン粉末充填剤入り LCP ヤーンを得る。インストロン引っ張り試験器上で、金属充填剤入り繊維を、引っ張り特性について評価する。特性測定値の結果は、表 1 に示す。評価は、以下の試験記録を用いて行う：韌性については、10% の歪速度で 1 インチ当たり 2

5 摶りを有する繊維の 10 インチゲージ長さ；および、モジュラスについては、ASTM D885。

表1

<u>%W</u>	<u>デニール</u>	<u>韌性(gpd)</u>	<u>モジュラス(gpd)</u>
1.0	444	7.9	523
"	333	7.4	521
"	642	7.8	507
"	778	8.7	453
0.1	678	8.9	492
0.1	1020	-	-
0.5	639	8.4	516
2.0	439	7.4	474
"	724	7.7	482
"	770	8.1	455
"	847	7.4	444
"	1020	-	-

註：“gpd”は、グラム／デニールを意味する。

表2

<u>破損までのサイクル</u>	
0. 1%W	259
0. 5%W	249
1. 0%W	251
2. 0%W	141
ステンレススチール線	2

また、表2に示したように、V E C T R A ポリマーより製造されるタングステン粉末充填繊維は、耐折強さ( ASTM D-2176)について評価する。引っ張るために1ポンドの重量を使用する。径0.003"のステンレススチール線もまた試験する。試料は、匹敵する重量である。表2に記載した各結果は、10回の試験の平均値を示す。ステンレススチール線と比較して、タングステン充填繊維につい

ては、優れた屈曲／折り抵抗が認められる。

さらに、タンクスチレン粉末 (0.5, 1.0, 2.0 重量% W は、それぞれ、16.0, 19.5 および 11.0 dpf を有する) を充填した VECTRA ポリマーよりのヤーンは、洗濯による韌性喪失について試験する。保護服飾品は、繰り返し洗濯しても、強度が失われないことが重要である。以下の洗浄処理法を使用する：蒸留水中 0.1 % 濃度の洗剤 (登録商標 ARM & HAMMER<sup>®</sup> の下に市販されている) 中、60°C で 10 分間洗浄する。蒸留水で 40°C で 10 分間濯ぐ。洗浄のためには、新しい洗剤／水を使用し、濯ぎのためには、新しい蒸留水を使用する。試料は、1, 3, 5, 10 および 15 サイクル洗浄し、最終サイクルの後、空気乾燥する。15 回の洗浄サイクルの後、韌性の損失は、観測されなかった。

また、タンクスチレン粉末 (0.5, 1.0, 2.0 重量% W は、それぞれ、6.24, 4.06 および 7.73 デニールである) 充填 VECTRA ポリマーよりのヤーンは、漂白暴露 (2.62 % Chlorox, 5.24 % Chlorox) による韌性の損失について試験する。多孔スチレンレススチールの周りを十分なヤーンで包み、示された時間 (2, 12 および 24 時間) 適当な溶液に浸漬する。その後、ヤーンを水道水で濯ぎ、空気乾燥する。乾燥ヤーンは、小さなスプールに巻き取り、10 % の歪速度で 1 インチ当たり 2.5 扱りを有する 10 インチゲージ長さを使用して試験する。85 % を上回る強度保持が観測される。

### 実施例 3 LCP ヤーンの切断抵抗性の評価

表 3 に示すように構成された複合ヤーン製の手袋を調製する。高引っ張り強さのポリエチレン繊維は、Allied Corporation of New Jersey より商標 SPECTRA<sup>®</sup> の下に入手可能である。高引っ張り強さアラミド繊維は、DuPont of Wilmington, Delaware より商標 KEVLAR<sup>®</sup> の下に入手可能である。

手袋は、側面をスリットアップ (slit up) して、1 層の布帛を試験のために取

り出す。布帛は、径 4 インチの円形試料ホルダーで引っ張り、円の中心に 2 ポンドの力を加えることによってプリテンション (pre-tensioned) する。試験は、インストロン引っ張り試験器で行う。円形試料ホルダーを床に関して 45° の角度で引っ張り試験器に締結する。試料ホルダーを床に垂直な方向に速度 5" / 分で

上昇させ、布帛を角度をなして固定（非回転）カーバイド刃に合わせ、それによつて、スライシング作業をシミュレートする。布帛は、布帛の網目すじがシミュレートしたスライシング作業の方向に垂直となるように取り付ける。布帛を切断するために必要とされる力（ポンド）を引っ張り試験器によって測定する。その結果は、表 3 に示す。比較実施例は、C-1～C-6 と表示する。

非充填品と比較した充填剤入りの LCP 繊維の長所は、表 3 に明白に示されている。切断抵抗性の向上は、439 および 444 デニールの充填剤入り VECTRAN M 繊維（実施例 3-3 および 3-4）を 400 デニールの充填剤なし VECTRON M 繊維（実施例 C-4）と比較する時、特に明らかである。同様の結論は、実施例 3-1 および 3-2 を実施例 C-1 と比較することによって到達することができる。かくして、少量、すなわち、約 1 重量%～約 2 重量% の硬質充填剤が纖維内に存在する時、LCP 繊維の切断抵抗性が改良されることが容易に明らかである。これは、タングステン充填剤に対して約 0.07 体積%～約 0.14 体積% に等価である。また、充填剤入り LCP 繊維の非充填高引っ張り強さポリエチレン纖維に優る優秀性を示す。VECTRAN M 繊維は、また、ポリエチレン纖維よりもより耐熱性である。アラミド纖維は、漂白暴露に耐えることができず、充填剤入り VECTRAN M 繊維は、纖維を使用または洗濯の間に漂白剤に暴露する時、アラミドと比較して有利である。

表3

	<u>心</u>	<u>1次ラップ</u>	<u>2次ラップ</u>	<u>スラッシュ(1b)</u>
3-1	650デニール HS PE	847デニール V/2%W	847デニール V/2%W	5.2
3-2	650デニール HS PE	778デニール V/1%W	778デニール V/1%W	5.8
C-1	650デニール HS PE	750デニール VECTRAN M	750デニール VECTRAN M	4.8
C-2	650デニール HS PE	1000デニール HS アラミド	1000デニール HS アラミド	4.4
C-3	650デニール HS PE	650デニール HS PE	650デニール HS PE	2.9
3-3	650デニール HS PE	439デニール V/2%W	439デニール V/2%W	4.2
3-4	650デニール HS PE	444デニール V/1%W	444デニール V/1%W	4.1
C-4	650デニール HS PE	400デニール VECTRAN M	400デニール VECTRAN M	2.6
C-5	650デニール HS PE	400デニール HS アラミド	400デニール HS アラミド	2.5
C-6	650デニール HS PE	375デニール HS PE	375デニール HS PE	2.9

“HS”は、高引っ張り強さを意味する； “PE”は、ポリエチレンを意味する； “V”は、VECTRAN Mを意味する。

#### 実施例 4

タングステン粉末充填剤を含むポリ(エチレンテレフタレート)繊維を以下に記載する。タングステンは、モースの硬度値約6.5～7.5を有する。オーク

ロロフェノール中で測定する時、極限粘度数約 0.95 を有するタイヤヤーン等級ポリ（エチレンテレフタレート）（P E T）は、Hoechst Celanese Corporation, Somerville, New Jerseyよりペレットの形態で得られる。マスターバッチは、二軸スクリュー押出機内で、重量基準で 10 % のタンクスチレン粉末とポリマーとをブレンドすることによって製造される。タンクスチレンは、平均粒子寸法約 1 ミクロンを有する。ポリマーペレットとタンクスチレンとは、ブレンド前に、ともに乾燥させられる。マスターバッチは、二軸スクリュー押出機内で追加の P E T をブレンドし、重量基準で、1 % ~ 4 % のタンクスチレンを有するブレンドを生成させる。試料は、最初に、溶融ブレンドをフィルターパックに通し、ついで、紡糸口金に通すことによって溶融紡糸される。ヤーンは、続いて、90 °C の加熱されたフィードローラに引き取られ、ついで、加熱したシュー上で延伸され、最後に、225 °C で 2 % 緩和に賦される。ヤーンは、性質を試験するために燃られる。そのデータは、表 4 に要約する。10 % タンクスチレン充填された繊維の 1 つは、充填剤が濾去されないことを確かめるためにタンクスチレンについて分析される。繊維の分析は、繊維中に約 8.9 重量 % のタンクスチレンがあることを示す。

引張特性：韌性、伸びおよびモジュラスは、ASTM 試験法 D-3822 を使用して測定される。

切断抵抗性：切断抵抗性を試験するためには、まず繊維を編んで布帛とする。布帛のヤーンの面密度は、オンス／平方ヤード（表 4 および 5 中の O S Y ）で測定される。ついで、布帛の切断抵抗性は、Ashland Cut Performance Protection (“CPP”）試験を用いて測定される。この試験は、TRI/Environmetal, Inc., 906-3 Bee Cave Road, Austin, Texas 78733-6201 で行われた。試験において、布帛試料は、マンドレルの平坦面に置かれる。負荷重量を変えて安全カミソリの刃を布帛が完全に切れるまで布帛を横切らせて引く一連の試験を行う。刃が完全に布を切るまで安全カミソリの刃が布を横切って移動する距離を測定する。安全カミソリの刃が布帛を切断する点は、マンドレルと安全カミソリの刃との間で電気的な

接触がなされる点である。切断するために必要とされる距離は、安全カミソリの

刃の負荷の関数としてグラフにプロットされる。データは、測定され、約 0.3 インチ～約 1.8 インチで変化する切断距離に対してプロットされる。得られるプロットは、ほぼ直線である。プロット上の点を通る理想的な直線が引かかまたは計算され、布を横切って 1 インチ移動した後の布を切断するのに必要とされる重量をプロットから求めるかまたは回帰分析によって計算する。布を横切る刃の 1 インチ移動後切断するために必要とされる重量の内挿値は、カット・プロテクション・バー・ホーマンスについての略号である“CPP”として表 4 および 5 に示す。最後に、種々の厚さの布試料についてのデータを比較するために、CPP 値を布の厚さ (OSY) で割り、布の厚さの変化を補償する。この値は、表 4 および 5 において、CPP/OSY として示す。タングステン充填剤入り PET 繊維についての切断抵抗性データは、表 4 に示す。

#### 実施例 5

これら実験において、PET 繊維試料は、アルミナ粉末を充填され、アルミナ粉末は、研磨摩耗剤として商標 MICROPOLISH<sup>®</sup> II の下に市販されている。平均粒子寸法約 0.05 ミクロンと約 1.0 ミクロンとを有する 2 つの異なるアルミナ粉末を使用する。この両者とも、Buehler, Ltd., Waukegan Road, Lake Bluff, Illinois 60044 より解凝集粉末として得られる。0.05 ミクロンのアルミナは、立方晶系構造とモースの硬度値 8 とを有する  $\gamma$ -アルミナである。1.0 ミクロンの物質は、六方晶系構造とモースの硬度値 9 とを有する  $\alpha$ -アルミナである。2 つのアルミナ粉末は、実施例 4 に記載したと同様の方法を使用して、PET とブレンドされ、アルミナレベル約 0.21 重量%、0.86 重量%、1.9 重量% および 2.1 重量% を含有する充填剤入り PET 試料を生成する。繊維の特性と切断抵抗性との測定は、実施例 4 におけると同様の方法を使用してなされる。そのデータは、表 5 に示す。

表 4 および 5 のデータは、使用した充填剤の全てのレベルで少なくとも約 1.0 ～ 2.0 % の切断抵抗性の改良が存在することを示す。両セットのデータとも、体積基準で、繊維中に約 0.07 % ～ 約 0.7 % レベルの充填剤を含む。繊維の特性は、粒子のこれら量および寸法を有し、有意に低下しないようである。

本発明の上記実施態様は、単なる例であり、当業者であれば、変更変形が可能であろう。したがって、本発明は、本明細書に開示された実施態様に限定されるべきものではない。

表4 タングステンを充填したP E Tの切断抵抗性

No.	%タングステン 重量 体積	粒子寸法 ミクロン	dpf	T/E/M <sup>1</sup>	CPP <sup>2</sup>	OSY <sup>3</sup>	CPP/OSY
対照1	- -	-	3.1	6.8/6.7/124	421	7.1	59
対照2	- -	-	5.0	-	384	6.8	56
対照3	- -	-	5.0	-	589	13.0	45
4-1	1% 0.07%	1ミクロン	6.0	6.3/9.0/128	540	9.1	59
4-2	1% 0.07%	1ミクロン	5.6		565	7.3	77
4-3	4% 0.29%	1ミクロン	6.0	7.2/11.6/109	643	7.0	92
4-4	4% 0.29%	1ミクロン	5.9	7.0/12.5/100	620	7.3	85
4-5	10% 0.72%	1ミクロン	11.6	6.3/10.0/123	697	7.5	93
4-6	10% 0.72%	1ミクロン	7.4	4.1/22.9/75	759	8.5	90
4-7	10% 0.72%	1ミクロン	6.0	-	670	7.6	89

1. ASTM試験法D-3822を使用して測定した韌性(gpd)、伸び(%) モジュラス(gpd)
2. Ashland CPP試験を使用して測定した切断保護性能
3. オンス／平方ヤード

表5 アルミナを充填したP E Tの切断抵抗性

No.	%アルミナ 重量 体積	粒子寸法 ミクロン	dpf	T/E/M <sup>1</sup>	CPP <sup>2</sup>	OSY <sup>3</sup>	CPP/OSY
5-1	0.21% 0.07%	1ミクロン	11.4	6.7/10.3/112	547	7.2	76
5-2	0.21% 0.07%	1ミクロン	5.6	7.4/12.4/104	463	7.5	62
5-3	0.86% 0.30%	0.05ミクロン	5.6	7.4/14.0/110	501	7.3	69
5-4	0.86% 0.30%	0.05ミクロン	5.7	6.9/12.8/110	497	6.7	73
5-5	1.9% 0.67%	1ミクロン	11.8	5.8/12.0/108	683	8.2	83
5-6	1.9% 0.67%	1ミクロン	5.6	7.4/10.9/108	478	6.7	71
5-7	2.1% 0.74%	0.05ミクロン	5.4	6.6/11.6/117	496	6.7	74
5-8	2.1% 0.74%	0.05ミクロン	5.9	5.4/12.8/100	431	6.2	69

1. ASTM試験法D-3822を使用して測定した韌性(gpd)、伸び(%) モジュラス(gpd)
2. Ashland CPP試験を使用して測定した切断保護性能
3. オンス／平方ヤード

【手続補正書】特許法第184条の8

【提出日】1996年6月14日

【補正内容】

本発明の重要な態様は、可撓性、屈曲疲労抵抗性および切断抵抗性の繊維が切断抵抗性を付与する硬質物質を充填された適当なポリマーにより製造されることを発見したことである。物質は、金属、例えば、元素状の金属または金属合金であってもよく、あるいは、非金属であってもよい。一般に、モースの硬度値約3以上を有する充填剤であれば、いずれを使用してもよい。特に適当な充填剤は、モースの硬度値約4より大を有し、好ましくは、約5より大を有する。鉄、スチール、タンクスチールおよびニッケルが金属および金属合金の代表例であり、タンクスチールは、モースの値約6.5～7.5の範囲を有し、好ましい。非金属物質もまた有用である。これらとしては、金属酸化物類、例えば、酸化アルミニウム、金属カーバイド類、例えば、タンクスチールカーバイド、金属ナイトライド類、金属スルフィド類、金属シリケート類、金属シリシド類、金属サルフェート類、金属ホスフェート類、および、金属ボライド類が挙げられるが、これらに限定するものではない。その他のセラミック物質もまた使用することができる。二酸化チタンおよび二酸化ケイ素は、半結晶ポリマー類においてあまり好ましくはない。

粒状形態の充填剤が使用され、粉末形態が一般に適当である。適当な粒子寸法の選択は、加工および繊維径に依存する。充填剤粒子は、紡糸口金の開口を容易に通過するのに十分な程、小さい必要がある。粒子は、また、繊維の引張特性が容易に劣化しない程に小さい必要がある。一般に、粒子は、平均径約20μm未満を有する必要があり、好ましくは、約0.05～約5μmの範囲、最も好ましくは、約0.2～約2μmの範囲を有する。細長い粒子については、長い寸法が、紡糸口金孔を通るのに適合する必要がある。したがって、細長い粒子の平均粒子長さは、約20μm未満である必要があり、望ましくは、約0.05～約5μmの範囲、好ましくは、約0.2～約2μmの範囲である。

少ないパーセンテージの硬質充填剤が使用される。その量は、引張特性が有意に失われることなく、切断抵抗性を高めるように選択される。繊維またはこの繊

維より製造される布帛の切断抵抗性は、一般に工業的に受け入れられている試験を用いて、好ましくは、少なくとも約 10 % 改良される。液晶ポリマー類の繊維に適用したこのような試験は、実施例 3 において記載し、アイソトロピックポリマー類の繊維に適用した試験は、実施例 4 において記載する。繊維の引張特性（韌性およびモジュラス）は、約 50 % 以上減少してはならず、好ましくは、約 25 % 以下減少するのがよい。最も好ましくは、引張特性に有意な変化が存在しないのがよい（すなわち、特性の減少約 10 % 未満）。重量基準で、充填剤は、約 0.05 %～約 20 % の量存在する。体積基準で、充填剤の量は、典型的には、約 0.01 %～約 3 % の範囲、好ましくは、約 0.03 %～約 1.5 % の範囲、さらに好ましくは、約 0.05 %～約 1 % の範囲であるが、ただし、充填剤の量は、重量基準で、約 20 % 以下である。かくして、緻密な充填剤、例えば、ポリ（エチレンテレフタレート）中のタンクスチレン粉末については、充填剤の量は、上記体積パーセントに相当するが、重量基準で表すと、典型的には、約 0.14 %～約 20 %、好ましくは、0.42 %～約 20 % の範囲、さらに好ましくは、約 0.7 %～約 1.4 % の範囲である。P E T については、タンクスチレンが充填剤である時、約 10 重量 % に相当する充填剤約 0.7 体積 % で優れた性質が得られる。サーモトロピック液晶ポリマー類については、充填剤がタンクスチレンである時、約 1 重量 %～約 2 重量 % に相当する充填剤約 0.07 体積 %～約 0.14 体積 % で優れた切断抵抗性が得られる。

本発明に従えば、充填剤入り繊維は、充填剤入り樹脂より製造される。充填剤入り樹脂は、充填剤を樹脂に添加する標準法のいずれかによって製造される。例えば、熱可塑性ポリマーについては、充填剤入り樹脂は、便宜的には、樹脂内の充填剤の均一な分布を生ずるに十分な条件下で、硬質充填剤を溶融ポリマーと混合することによって押出機内で製造される。充填剤は、ポリマーの製造の間に存在してもよく、または、繊維紡糸装置の押出機内にポリマーを供給するにつれて添加してもよく、この場合には、ブレンド工程と紡糸工程とがほぼ同時となる。本発明に従えば、いずれの寸法の繊維を使用することもできる。布帛およびヤーンの製造において、繊維は、一般に、約 0.011～約 0.55 dtex の範囲の

デニール、好ましくは、約 0. 022 ~ 約 0. 22 dtex の範囲のデニール、最も好ましくは、約 0. 033 ~ 約 0. 165 dtex の範囲のデニールを有する。切断抵抗性のモノフィラメントもまた硬質充填剤を含ませることによって製造することができる。モノフィラメントは、一般に、径約 0. 05 ~ 約 2 mm を有する。繊維は、従来の繊維紡糸法によって製造される。好ましい方法は、溶融紡糸であるが、湿式紡糸および乾式紡糸もまた使用することができる。

切断抵抗性布帛は、従来の方法および機械を使用することによって本発明に従う充填剤入り繊維を用いて編むかまたはその他で製造することができる。このような布帛は、充填剤を含まない同ポリマーより製造される繊維を用いて製造される同布帛と比較して切断抵抗性が改良される。理想的には、切断抵抗性は、切断抵抗性を測定するための一般に工業的に受け入れられている試験を用いて測定する時に、少なくとも約 10 % 改良される。

ついで、切断抵抗性服飾品は、上記切断抵抗性布帛より製造することができる。例えば、食品加工業で使用するために設計された切断抵抗性安全手袋は、この布帛より製造することができる。このような手袋は、極めて可撓性で、かつ、容易

に洗濯可能である。充填剤入り繊維は、屈曲疲労抵抗性である。保護手術手袋も、また、本発明の切断抵抗性繊維を用いて製造することができる。布帛およびモノフィラメントのその他の使用としては、トラック用のサイドカーテンおよび防水布、ソフト面を有する鞄(soft-sided luggage)、商業的な室内装飾用品、ゴムポート等、燃料電池、コラプシブルパッケージング(collapsible packaging)、航空便用の貨物カーテン、消防用ホースの鞘、金属充填に使用される切断抵抗性エプロンおよびチャブスが挙げられる。

本明細書で記載する切断抵抗性繊維物質は、切断抵抗性布帛の充填剤なし高分子繊維を代替することもでき、手袋等は、従来の方法によって製造されて、より大きい切断抵抗性を与える。かくして、本明細書で教示した充填剤入り繊維を使用する切断抵抗性布帛は、強化無機繊維、例えば、金属、ガラスまたはセラミック繊維を包含させることによってさらに強化され、本技術に従えば、従来の繊維

を使用する同布帛よりも切断抵抗性がより大きくなりさえする。このような布帛は、金属、ガラスまたはセラミック強化繊維のストランドと絡みあつた本明細書で開示した充填剤入り繊維のストランドより構成される複合ヤーンから製造される。これとは別に、強化繊維は、本明細書で開示した切断抵抗性繊維によって取り囲まれた心として存在することもできる。従来の繊維と強化繊維との複合切断抵抗性ヤーンも、また、当分野の専門家には周知であり、従来の繊維の代替物として本明細書で教示した充填剤入り繊維を使用するために容易に適合させることができる。

#### 実施例 1 充填剤入りLCPの製造

タンクスチン粉末充填溶融加工可能なLCPは、さて、以下に記載するように製造される。登録商標 VECTRA<sup>®</sup> A910 (Hoechst Celanese Corporationより)の下に製造されているLCP (ペレット形) (95重量%) と、タンクスチン粉末 (平均粒子寸法 0.5 μm、5重量%) とを温度 100°C 以上で乾燥し、ついで、混合する。得られる混合物を Werner and Pfleiderer 28mm ZSK押出機 (二軸スクリュー) の振動フィーダーのホッパーに加え、振動トラフを通して、押出機に供給する。押出機のフィーダー、トラフおよびスロートは、完全な窒素流下にある。粒状のタンクスチンを含有する温度 305 ~ 310°C の溶融ポリマーは、2ストランド

で押出機を出て、水浴を通る。その後、冷却したストランドは、ペレタイザーに供給され、ペレットは、#4 篩を通り、“テール(tails)”を有するペレットを除く。粒状充填剤を均一に分布させるために、充填剤入りペレットを押出機に供給し、本プロセスを繰り返す。

#### 実施例 2 充填剤入りLCP繊維の製造および評価

さて、以下に記載するように、1重量%のタンクスチン金属粉末を配合した VECTRA ポリマーより充填剤入り繊維を溶融紡糸する。チップを従来の押出機のホッパーに供給し、粒状タンクスチンを含有する温度約 320°C の溶融ポリマーを押出機より出す。混合物は、計量ポンプ (ポンプ輸送速度, 38 rpm; 0.584 cc/回転) に通し、ついで、紡糸口金スクリーン (15 ~ 25 μm) を含む

従来のフィルターパックに通し、紡糸口金（孔数、40；孔径0.005"；孔長さ、0.007"）に通す。得られるフィラメントは、滑剤ガイドに集束させ、引き取りロールに引き取り（2000 ft/分）、これは、フィラメントを巻き取りユニットに送る。約400デニール（40フィラメント）のタングステン粉末充填剤入りLCPヤーンが得られる。充填剤は、一般に、繊維全体に均一に分布している。

タングステン0.1～2.0重量%；押出機温度310～325°C；ポンプ輸送速度12～38 rpm；引き取り速度500～2000 ft./分；紡糸口金孔径0.005～0.013"と変更して、溶融紡糸プロセスを繰り返し、表1に示すような種々のデニール（40フィラメント）のタングステン粉末充填剤入りLCPヤーンを得る。インストロン引っ張り試験器上で、金属充填剤入り繊維を、引っ張り特性について評価する。特性測定値の結果は、表1に示す。評価は、以下の試験記録を用いて行う：韌性については、10%の歪速度で1インチ当たり2.5撚りを有する繊維の10インチゲージ長さ；および、モジュラスについては、ASTM D885。

#### 実施例 4

タングステン粉末充填剤を含むポリ（エチレンテレフタレート）繊維を以下に記載する。タングステンは、モースの硬度値約6.5～7.5を有する。0-クロロフェノール中で測定する時、極限粘度数約0.95を有するタイヤヤーン等級ポリ（エチレンテレフタレート）（PET）はHoechst Celanese Corporation, Somerville, New Jerseyよりペレットの形態で得られる。マスターバッチは、二軸スクリュー押出機内で、重量基準で10%のタングステン粉末とポリマーとをブレンドすることによって製造される。タングステンは、平均粒子寸法約1μmを有する。ポリマーペレットとタングステンとは、ブレンド前に、ともに乾燥させられる。マスターバッチは、二軸スクリュー押出機内で追加のPETをブレンドし、重量基準で、1%～4%のタングステンを有するブレンドを生成させる。試料は、最初に、溶融ブレンドをフィルターパックに通し、ついで、紡糸口金に通すことによって溶融紡糸される。ヤーンは、続いて、90°Cの加熱されたフ

イードローラに引き取られ、ついで、加熱したシュー上で延伸され、最後に、225°Cで2%緩和に賦される。ヤーンは、性質を試験するために撚られる。そのデータは、表4に要約する。10%タングステン充填された繊維の1つは、充填剤が濾去されないことを確かめるためにタングステンについて分析される。繊維の分析は、繊維中に約8.9重量%のタングステンがあることを示す。

引張特性：韌性、伸びおよびモジュラスは、ASTM試験法D-3822を使用して測定される。

切断抵抗性：切断抵抗性を試験するためには、まず繊維を編んで布帛とする。布帛のヤーンの面密度は、オンス/平方ヤード（表4および5中のOSY）で測定される。ついで、布帛の切断抵抗性は、Ashland Cut Performance Protection（“CPP”）試験を用いて測定される。この試験は、TRI/Environmetal, Inc., 906 3

Bee Cave Road, Austin, Texas 78733-6201で行われた。試験において、布帛試料は、マンドレルの平坦面に置かれる。負荷重量を変えて安全カミソリの刃を布帛が完全に切れるまで布帛を横切らせて引く一連の試験を行う。刃が完全に布を切るまで安全カミソリの刃が布を横切って移動する距離を測定する。安全カミソリの刃が布帛を切断する点は、マンドレルと安全カミソリの刃との間で電気的な接触がなされる点である。切断するために必要とされる距離は、安全カミソリの刃の負荷の関数としてグラフにプロットされる。データは、測定され、約0.3インチ～約1.8インチで変化する切断距離に対してプロットされる。得られるプロットは、ほぼ直線である。プロット上の点を通る理想的な直線が引くかまたは計算され、布を横切って1インチ移動した後の布を切断するのに必要とされる重量をプロットから求めるかまたは回帰分析によって計算する。布を横切る刃の1インチ移動後切断するために必要とされる重量の内挿値は、カット・プロテクション・パーマンスについての略号である“CPP”として表4および5に示す。最後に、種々の厚さの布試料についてのデータを比較するために、CPP値を布の厚さ(OSY)で割り、布の厚さの変化を補償する。この値は、表4および5において、CPP/OSYとして示す。タングステン充填剤入りPET繊

維についての切断抵抗性データは、表4に示す。

#### 実施例 5

これら実験において、P E T 繊維試料は、アルミナ粉末を充填され、アルミナ粉末は、研磨摩耗剤として商標MICROPOLISH<sup>®</sup> IIの下に市販されている。平均粒子寸法約0.05μmと約1.0μmとを有する2つの異なるアルミナ粉末を使用する。この両者とも、Buehler, Ltd., Waukegan Road, Lake Bluff, Illinois 60044より解凝集粉末として得られる。0.05μmのアルミナは、立方晶系構造とモースの硬度値8とを有するγ-アルミナである。1.0μmの物質は、六方晶系構造とモースの硬度値9とを有するα-アルミナである。2つのアルミナ粉末は、実施例4に記載したと同様の方法を使用して、P E Tとブレンドされ、アルミナレベル約0.21重量%、0.86重量%、1.9重量%および2.1重量%を含有する充填剤入りP E T試料を生成する。繊維の特性と切断抵抗性との測定は、実施例4におけると同様の方法を使用してなされる。そのデータは、表5に示す。

表4および5のデータは、使用した充填剤の全てのレベルで少なくとも約10～20%の切断抵抗性の改良が存在することを示す。両セットのデータとも、体積基準で、繊維中に約0.07%～約0.7%レベルの充填剤を含む。繊維の特性は、粒子のこれら量および寸法を有し、有意に低下しないようである。

本発明の上記実施態様は、単なる例であり、当業者であれば、変更変形が可能であろう。したがって、本発明は、本明細書に開示された実施態様に限定されるべきものではない。

表4 タングステンを充填したP E Tの切断抵抗性

No.	%タングステン 重量	粒子寸法 体積	dpf $\mu\text{m}$	T/E/M <sup>1</sup>	CPP <sup>2</sup>	OSY <sup>3</sup>	CPP/OSY
対照1	-	-	-	3.1	6.8/6.7/124	421	7.1
対照2	-	-	-	5.0	-	384	6.8
対照3	-	-	-	5.0	-	589	13.0
4-1	1%	0.07%	1 $\mu\text{m}$	6.0	6.3/9.0/128	540	9.1
4-2	1%	0.07%	1 $\mu\text{m}$	5.6		565	7.3
4-3	4%	0.29%	1 $\mu\text{m}$	6.0	7.2/11.6/109	643	7.0
4-4	4%	0.29%	1 $\mu\text{m}$	5.9	7.0/12.5/100	620	7.3
4-5	10%	0.72%	1 $\mu\text{m}$	11.6	6.3/10.0/123	697	7.5
4-6	10%	0.72%	1 $\mu\text{m}$	7.4	4.1/22.9/75	759	8.5
4-7	10%	0.72%	1 $\mu\text{m}$	6.0	-	670	7.6
							89

1. ASTM試験法D-3822を使用して測定した韌性(gpd)、伸び(%) モジュラス(gpd)
2. Ashland CPP試験を使用して測定した切断保護性能
3. オンス/平方ヤード

表5 アルミナを充填したP E Tの切断抵抗性

No.	%アルミナ 重量	粒子寸法 体積	dpf	T/E/M <sup>1</sup>	CPP <sup>2</sup>	OSY <sup>3</sup>	CPP/OSY
5-1	0.21% 0.07%	1 μm	11.4	6.7/10.3/112	547	7.2	76
5-2	0.21% 0.07%	1 μm	5.6	7.4/12.4/104	463	7.5	62
5-3	0.86% 0.30%	0.05 μm	5.6	7.4/14.0/110	501	7.3	69
5-4	0.86% 0.30%	0.05 μm	5.7	6.9/12.8/110	497	6.7	73
5-5	1.9% 0.67%	1 μm	11.8	5.8/12.0/108	683	8.2	83
5-6	1.9% 0.67%	1 μm	5.6	7.4/10.9/108	478	6.7	71
5-7	2.1% 0.74%	0.05 μm	5.4	6.6/11.6/117	496	6.7	74
5-8	2.1% 0.74%	0.05 μm	5.9	5.4/12.8/100	431	6.2	69

1. ASTM試験法D-3822を使用して測定した韌性(gpd)、伸び(%) モジュラス(gp d)
2. Ashland CPP試験を使用して測定した切断保護性能
3. オンス／平方ヤード

#### 請求の範囲

1. 繊維形成ポリマーと、繊維に均一に分布した硬質充填剤とを含み、前記充填剤が、モースの硬度値約3より大を有し、前記充填剤が、約0.05重量%～約20重量%の量存在し、前記硬質充填剤が、平均径約20 μm以下を有する粉末、平均長さ約20 μm以下を有する細長い粒子、および、それらの混合物からなる群より選択され、前記充填剤が、アシュランド切断保護性能試験によって測定し、前記充填剤を含まない前記ポリマーを含む繊維と比較して少なくとも約10%前記繊維の切断抵抗性を増大するのに十分な量含まれている切断抵抗性繊維。
2. 前記硬質充填剤が、少なくとも約0.01体積%の量存在するが、約3体積%以下の量存在し、前記繊維の切断抵抗性が、前記充填剤を含まない前記ポリマーを含む繊維と比較して少なくとも約20%改良されている、請求の範囲第1項に記載の切断抵抗性繊維。

3. 前記硬質充填剤が、モースの硬度値約5より大を有する、請求の範囲第1項に記載の切断抵抗性繊維。

5. 前記硬質充填剤が、少なくとも約0.03体積%の量存在するが、約1.5体積%以下の量存在する、請求の範囲第2項に記載の切断抵抗性布帛。

6. 前記硬質充填剤が、少なくとも約0.05体積%の量存在するが、約1体積%以下の量存在する、請求の範囲第2項に記載の切断抵抗性布帛。

8. 前記硬質充填剤が、平均径約0.05～約5μmの範囲を有する粉末、平均長さ約0.05～約5μmの範囲を有する細長い粒子、および、それらの混合物からなる群より選択される、請求の範囲第2項に記載の切断抵抗性繊維。

9. 前記硬質充填剤が、平均径約0.2～約2μmの範囲を有する粉末、平均長さ約0.2～約2μmの範囲を有する細長い粒子、および、それらの混合物からなる群より選択される、請求の範囲第2項に記載の切断抵抗性繊維。

13. 前記硬質充填剤が、金属または金属合金である、請求の範囲第2項に記載の切断抵抗性繊維。

14. 前記硬質充填剤が、鉄、ニッケル、ステンレススチール、タンゲステン、および、それらの混合物からなる群より選択される金属または金属合金である、請求の範囲第13項に記載の切断抵抗性繊維。

15. 前記硬質充填剤が、金属酸化物類、金属カーバイド類、金属ナイトライド類、金属スルフィド類、金属シリケート類、金属シリシド類、金属サルフェート類、金属ホスフェート類、金属ボライド類、および、それらの混合物からなる群より選択される非金属であるが、ただし、前記硬質充填剤が、二酸化チタンまたは二酸化ケイ素ではない、請求の範囲第2項に記載の切断抵抗性繊維。

16. 前記繊維形成ポリマーが、液晶ポリマーである、請求の範囲第1項、第2項、第8項、第13項、第14項または第15項のいずれか1項に記載の切断抵抗性繊維。

17. 前記繊維形成ポリマーが、テレフタル酸と1,4-フェニレンジアミンとから誘導されるモノマー単位を含むリオトロピック液晶ポリアミドである、請求の範囲第1項、第2項、第8項、第13項、第14項または第15項のいずれ

か 1 項に記載の切断抵抗性繊維。

18. 前記繊維形成ポリマーが、サーモトロピック液晶ポリマーである、請求の範囲第1項、第2項、第8項、第13項、第14項または第15項のいずれか1項に記載の切断抵抗性繊維。

19. 前記サーモトロピック液晶ポリマーが、テレフタル酸、イソフタル酸、1, 4-ハイドロキノン、レゾルシノール、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、4-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、4-アミノフェノールおよび4-アミノ安息香酸からなる群より選択されるモノマー類より誘導される1種以上のモノマー単位を含む、請求の範囲第18項に記載の切断抵抗性繊維。

23. 前記サーモトロピック液晶ポリマーが、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸と4-ヒドロキシ安息香酸より誘導されるモノマー単位を含む、請求の範囲第18項に記載の切断抵抗性繊維。

25. 前記硬質充填剤が、約1重量%～約2重量%の量のタンクステンであり

前記ポリマーが、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸と4-ヒドロキシ安息香酸より誘導されるモノマー単位を含むサーモトロピック液晶ポリマーである、請求の範囲第8項に記載の切断抵抗性繊維。

27. 前記硬質充填剤が、アルミナであり、前記ポリマーが、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸と4-ヒドロキシ安息香酸より誘導されるモノマー単位を含むサーモトロピック液晶ポリマーである、請求の範囲第8項に記載の切断抵抗性繊維。

28. 前記繊維形成ポリマーが、溶融加工可能なアイソトロピック半結晶ポリマーである、請求の範囲第1項、第2項、第8項、第13項、第14項または第15項のいずれか1項に記載の切断抵抗性繊維。

29. 前記繊維形成ポリマーが、ポリ(アルキレンテレフタレート)類、ポリ(アルキレンナフタレート)類、ポリ(アリーレンスルフィド)類、脂肪族ポリ

アミド類、脂肪族-芳香族ポリアミド類、および、シクロヘキサンジメタノールとテレフタル酸とのポリエステル類からなる群より選択される溶融加工可能なアソトロピック半結晶ポリマーである、請求の範囲第1項、第2項、第8項、第13項、第14項または第15項のいずれか1項に記載の切断抵抗性繊維。

30. 前記繊維形成ポリマーが、ポリ(エチレンテレフタレート)、ポリ(ブチレンテレフタレート)、ポリ(エチレンナフタレート)、ポリ(フェニレンスルフィド)、ポリ(1,4-シクロヘキサンジメタノールテレフタレート)、ナイロン-6およびナイロン-66からなる群より選択される半結晶ポリマーである、請求の範囲第1項、第2項、第8項、第13項、第14項または第15項のいずれか1項に記載の切断抵抗性繊維。

33. 前記繊維形成ポリマーが、ポリ(エチレンテレフタレート)である、請求の範囲第30項に記載の切断抵抗性繊維。

35. 前記硬質充填剤が、約10重量%の量のタンクステンであり、前記繊維形成ポリマーが、ポリ(エチレンテレフタレート)である、請求の範囲第1項、第2項または第8項に記載の切断抵抗性繊維。

37. 前記硬質充填剤が、アルミナであり、前記ポリマーが、ポリ(エチレンテレフタレート)である、請求の範囲第1項、第2項または第8項に記載の切断

抵抗性繊維。

38. 前記繊維が、約0.011～約0.55dtexの範囲のデニールを有する、請求の範囲第2項または第8項に記載の切断抵抗性繊維。

39. 前記繊維が、モノフィラメントである、請求の範囲第2項または第8項に記載の切断抵抗性繊維。

40. 請求の範囲第2項または第8項に記載の切断抵抗性繊維と、強化無機繊維とを含む切断抵抗性の改良された複合ヤーン。

41. 前記強化無機繊維が、金属繊維、セラミック繊維およびガラス繊維からなる群より選択される、請求の範囲第40項に記載の複合ヤーン。

43. 切断抵抗性の布帛を製造する方法であって、

(a) 繊維形成ポリマーと、モースの硬度値約3より大を有し、平均径約2.0

$\mu\text{m}$ 以下を有する粉末、平均長さ約 $20\mu\text{m}$ 以下を有する細長い粒子、および、それらの混合物からなる群より選択される硬質充填剤約0.05重量%～約20重量%との均一なブレンドを調製し；

(b) 前記均一なブレンドを繊維またはヤーンに紡糸し；

(c) アシュランド切断保護性能試験によって測定し、前記硬質充填剤を含まない前記繊維形成ポリマーより製造した同布帛と比較して、少なくとも約10%切断抵抗性が増大し、場合によっては、他の熱可塑性繊維またはセラミック、金属およびガラス繊維からなる群より選択される強化無機繊維を含む布帛に、前記繊維またはヤーンを2次加工する；

各工程を含む方法。

4 4. 前記均一なブレンドが、平均径約0.05 $\mu\text{m}$ ～約5 $\mu\text{m}$ の範囲を有する粉末、平均長さ約0.05 $\mu\text{m}$ ～約5 $\mu\text{m}$ の範囲を有する細長い粒子、および、それらの混合物からなる群より選択される硬質充填剤少なくとも約0.01体積%で、約3体積%以下を含み、前記布帛の切断抵抗性が、前記充填剤を含まないで製造された繊維と比較して少なくとも約20%増大されている、請求の範囲第43項に記載の方法。

4 5. 前記均一なブレンドが、平均径約0.2 $\mu\text{m}$ ～約2 $\mu\text{m}$ の範囲を有する粉末、平均長さ約0.2 $\mu\text{m}$ ～約2 $\mu\text{m}$ の範囲を有する細長い粒子、および、それら

の混合物からなる群より選択される硬質充填剤少なくとも約0.03体積%で、約1.5体積%以下を含む、請求の範囲第44項に記載の方法。

4 6. 前記繊維形成ポリマーが、液晶ポリマーである、請求の範囲第43項または第44項に記載の方法。

4 7. 前記繊維形成ポリマーが、テレフタル酸と1,4-フェニレンジアミンとから誘導されるモノマー単位を含むリオトロピック液晶ポリアミドである、請求の範囲第43項または第44項に記載の方法。

4 8. 前記繊維形成ポリマーが、サーモトロピック液晶ポリマーである、請求の範囲第43項または第44項に記載の方法。

4 9. 前記繊維形成ポリマーが、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸と4-ヒド

ロキシ安息香酸とから誘導されるモノマー単位を含むサーモトロピック液晶ポリマーである、請求の範囲第43項または第44項に記載の方法。

50. 前記硬質充填剤が、金属または金属合金である、請求の範囲第49項に記載の方法。

51. 前記硬質充填剤が、鉄、スチール、タングステンおよびニッケルからなる群より選択される、請求の範囲第50項に記載の方法。

52. 前記硬質充填剤が、約1重量%～約2重量%の量のタングステンである、請求の範囲第51項に記載の方法。

53. 前記硬質充填剤が、金属酸化物類、金属カーバイド類、金属ナイトライド類、金属スルフィド類、金属シリケート類、金属シリシド類、金属サルフェート類、金属ホスフェート類、金属ボライド類、および、それらの混合物からなる群より選択される非金属である、請求の範囲第49項に記載の方法。

54. 前記繊維形成ポリマーが、ポリ(アルキレンテレフタレート)類、ポリ(アルキレンナフタレート)類、ポリ(アリーレンスルフィド)類、脂肪族ポリアミド類、脂肪族-芳香族ポリアミド類、および、シクロヘキサンジメタノールとテレフタル酸とのポリエステル類からなる群より選択される溶融加工可能なアイソトロピック半結晶ポリマーである、請求の範囲第44項に記載の方法。

55. 前記繊維形成ポリマーが、ポリ(エチレンテレフタレート)、ポリ(ブチレンテレフタレート)、ポリ(エチレンナフタレート)、ポリ(フェニレンス

ルフィド)、ポリ(1,4-シクロヘキサンジメタノールテレフタレート)、ナイロン-6およびナイロン-66からなる群より選択される溶融加工可能な半結晶ポリマーである、請求の範囲第43項または第44項に記載の方法。

56. 前記繊維形成ポリマーが、ポリ(エチレンテレフタレート)である、請求の範囲第55項に記載の方法。

57. 前記硬質充填剤が、金属または金属合金である、請求の範囲第56項に記載の方法。

58. 前記硬質充填剤が、約10重量%の量のタングステンである、請求の範囲第57項に記載の方法。

59. 前記硬質充填剤が、金属酸化物類、金属カーバイド類、金属ナイトライド類、金属スルフィド類、金属シリケート類、金属シリシド類、金属サルフェート類、金属ホスフェート類、金属ボライド類、および、それらの混合物からなる群より選択される非金属である、請求の範囲第56項に記載の方法。

60. 前記硬質充填剤が、アルミナである、請求の範囲第59項に記載の方法

61. 請求の範囲第43項、第44項、第52項または第60項のいずれか1項に記載の方法によって製造される切断抵抗性布帛。

64. 請求の範囲第1項、第2項、第8項、第25項または第37項のいずれか1項に記載の切断抵抗性繊維を含むヤーン。

65. 請求の範囲第64項に記載のヤーンを含む切断抵抗性安全手袋。

## [ 国際調査報告 ]

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No  
PCT/US 95/05778A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 D01F1/10 D01F6/84 D01F6/62 D01F6/60 C08K3/08  
C08K3/22 A41D13/10 A41D31/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 D01F C08K A41D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	EP,A,0 599 231 (HOECHST CELANESE CORP) 1 June 1994  see the whole document ---	1-14, 18-20, 22-25, 38-45, 48-52, 61,62
X	EP,A,0 376 323 (KAWASAKI STEEL CO) 4 July 1990  see the whole document ---	1-15, 18-22, 24,26, 27, 43-45, 48,50, 51,53, 61,62

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*'E' earlier document but published on or after the international filing date
- \*'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*'&' document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  9 August 1995	Date of mailing of the international search report  17-08-1995
Name and mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax. (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Tarrida Torrell, J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat	al Application No
PCT/US 95/05778	

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,5 179 912 (WU CHUAN-CHIN) 19 January 1993  see column 3, line 27 - column 4, line 21; claims ---	1-15, 18-22, 24,26, 27, 43-45, 48,50, 51,53, 61,62
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018 no. 163 (C-1181) ,18 March 1994 & JP,A,05 331299 (TEIJIN LTD) 14 December 1993,  see abstract ---	1-12,15, 29,30, 32,33, 36,37, 43-45, 54-56, 59,60,63
P,A	WO,A,94 11549 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 26 May 1994 see the whole document ---	16,17, 46,47
A	US,A,4 912 781 (ROBINS STEVEN D ET AL) 3 April 1990 see the whole document -----	40-42

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern	al Application No
PCT/US 95/05778	

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0599231	01-06-94	JP-A-	6207316	26-07-94
EP-A-0376323	04-07-90	CA-A- JP-A- KR-B- KR-B- US-A-	2006761 2276819 9403760 9303761 5049295	29-06-90 13-11-90 30-04-94 30-04-94 17-09-91
US-A-5179912	19-01-93	NONE		
WO-A-9411549	26-05-94	US-A- AU-B- CN-A- US-A-	5319013 5591794 1094101 5389326	07-06-94 08-06-94 26-10-94 14-02-95
US-A-4912781	03-04-90	NONE		

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

D 0 1 F	6/92	識別記号	F I
D 0 2 G	3/00		D 0 1 F 6/92
// C 0 8 K	3/00		D 0 2 G 3/00
C 0 8 L	67/02		C 0 8 K 3/00
	77/00		C 0 8 L 67/02
	81/02		77/00
	101/00		81/02

3 0 1 Q

(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE,  
 DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M  
 C, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG  
 , CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN,  
 TD, TG), AP(KE, MW, SD, SZ, UG),  
 AM, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, C  
 Z, EE, FI, GE, HU, JP, KG, KP, KR  
 , KZ, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MN,  
 MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SI, SK, T  
 J, TT, UA, UZ, VN

(72) 発明者 ギルバーグーラフォース, ガニラ・イー  
 アメリカ合衆国ジョージア州30076, ロス  
 ウエル, ミスティ・モーニング・レーン  
 2715

(72) 発明者 クリア, ウィリアム・エフ  
 アメリカ合衆国ニュージャージー州08889,  
 ホワイトハウス・ステイション, コノヴァ  
 ー・ドライブ 10